

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-521285  
(P2001-521285A)

(43) 公表日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 A 4 H 0 0 3
C 1 1 D 1/00		C 1 1 D 1/00	5 F 0 3 3
3/02		3/02	5 F 0 4 3
7/02		7/02	
7/26		7/26	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-517443(P2000-517443)  
(86) (22) 出願日 平成10年10月6日 (1998.10.6)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年4月21日 (2000.4.21)  
(86) 国際出願番号 PCT/US98/21073  
(87) 国際公開番号 WO99/21220  
(87) 国際公開日 平成11年4月29日 (1999.4.29)  
(31) 優先権主張番号 08/955, 393  
(32) 優先日 平成9年10月21日 (1997.10.21)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 オントラック・システムズ・インコーポレ  
ーテッド  
ONTRAK SYSTEMS, INCO  
RPORATED  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州95131  
サン・ホセ, リンコン・サークル, 1010  
(72) 発明者 ザング・リミング  
アメリカ合衆国 アリゾナ州85716 ツー  
ソン, ノース・カントリー・クラブ,  
2575, アパートメント エイチー4  
(74) 代理人 弁理士 五十嵐 孝雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅フィルムの研磨後に半導体基板を洗浄するための方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、銅フィルムを化学機械研磨した後  
に半導体基板を洗浄するための洗浄液と、洗浄方法と、  
洗浄装置とに関する。

【解決手段】 本発明は、研磨された銅層を有した半導  
体基板を洗浄するために、脱イオン水と、有機化合物  
と、フッ化化合物とを、酸性pH環境下で混合して得ら  
れる洗浄液を使用する。このような洗浄方法を使用す  
ることにより、プラシローディング、ならびに基板表面お  
よびサブサーフェスの汚染に関連した問題を、軽減する  
ことができる

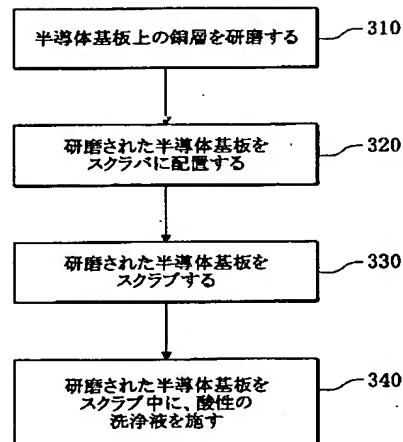


FIG.3

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 半導体基板を洗浄するための洗浄液であって、  
第 1 の量の脱イオン水と、  
第 2 の量の有機酸と、  
第 3 の量のフッ化化合物と、  
を含み、前記脱イオン水と、前記有機酸と、前記フッ化化合物とが、酸性 pH 環境下で混合されたものである、洗浄液。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の洗浄液であって、  
前記酸性 pH 環境は、緩衝された酸性 pH 環境である、洗浄液。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の洗浄液であって、  
前記酸性 pH 環境は、約 1 ～ 6 の pH 値を有する、洗浄液。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の洗浄液であって、  
前記酸性 pH 環境は、約 2 ～ 4 の pH 値を有する、洗浄液。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の洗浄液であって、  
前記第 2 の量の有機酸は、前記第 2 の量の有機酸の重量パーセントが約 100 ppm ～ 2 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、洗浄液。

【請求項 6】 請求項 1 に記載の洗浄液であって、  
前記第 2 の量の有機酸は、前記第 2 の量の有機酸の重量パーセントが約 200 ppm ～ 0.2 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、洗浄液。

【請求項 7】 請求項 1 に記載の洗浄液であって、  
前記第 3 の量のフッ化化合物は、前記第 3 の量のフッ化化合物の重量パーセントが約 0.1 ～ 5 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、洗浄液。

【請求項 8】 請求項 1 に記載の洗浄液であって、  
前記第 3 の量のフッ化化合物は、前記第 1 の量の脱イオン水に、前記第 3 の量のフッ化化合物が重量パーセントで約 0.2 ～ 1 % の濃度で溶解される、洗浄液。

【請求項 9】 請求項 1 に記載の洗浄液であって、

前記第2の量の有機酸は、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、およびこれらの任意の混合物よりなる群から選択されたものである、洗浄液。

【請求項10】 請求項1に記載の洗浄液であって

前記第3の量のフッ化化合物は、フッ化水素酸（HF）、フッ化アンモニウム（NH<sub>4</sub>F）、緩衝フッ化水素酸（フッ化水素酸と混合したフッ化アンモニウム）、およびこれらの任意の混合物よりなる群から選択されたものである、洗浄液。

【請求項11】 半導体基板を洗浄するための洗浄液であって

第1の量の脱イオン水と、

第2の量の、有機酸のアンモニウム塩と、

第3の量のフッ化化合物と、

を含み、前記脱イオン水と、前記アンモニウム塩と、前記フッ化化合物とが、酸性pH環境下で混合されたものである、洗浄液。

【請求項12】 請求項11に記載の洗浄液であって、

前記酸性pH環境は、緩衝された酸性pH環境である、洗浄液。

【請求項13】 請求項11に記載の洗浄液であって、

前記酸性pH環境は、約2～4のpH値を有する、洗浄液。

【請求項14】 請求項11に記載の洗浄液であって、

前記第2の量の有機酸は、前記第2の量の有機酸の重量パーセントが約200ppm～0.2%になるように、前記第1の量の脱イオン水に溶解される、洗浄液。

【請求項15】 請求項11に記載の洗浄液であって、

前記第3の量のフッ化化合物は、前記第3の量のフッ化化合物の重量パーセントが約0.2～1%になるように、前記第1の量の脱イオン水に溶解される、洗浄液。

【請求項16】 請求項11に記載の洗浄液であって

前記第3の量のフッ化化合物は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、緩衝フッ化水素酸、およびこれらの任意の混合物よりなる群から選択されたものである、洗浄液。

【請求項 17】 半導体基板を洗浄するための洗浄液であって  
第1の量の脱イオン水と、  
第2の量の陰イオン表面活性剤と、  
第3の量のフッ化化合物と、  
を含み、前記脱イオン水と、前記陰イオン表面活性剤と、前記フッ化化合物とが  
、酸性pH環境下で混合されたものである、洗浄液。

【請求項 18】 請求項 17に記載の洗浄液であって、  
前記酸性pH環境は、緩衝された酸性pH環境である、洗浄液。

【請求項 19】 請求項 17に記載の洗浄液であって、  
前記酸性pH環境は、約2～4のpH値を有する、洗浄液。

【請求項 20】 請求項 17に記載の洗浄液であって、  
前記第2の量の有機酸は、前記第2の量の有機酸の重量パーセントが約200  
ppm～0.2%になるように、前記第1の量の脱イオン水に溶解される、洗浄  
液。

【請求項 21】 請求項 17に記載の洗浄液であって、  
前記第3の量のフッ化化合物は、前記第3の量のフッ化化合物の重量パーセン  
トが約0.2～1%になるように、前記第1の量の脱イオン水に溶解される、洗  
浄液。

【請求項 22】 請求項 17に記載の洗浄液であって、  
前記第3の量のフッ化化合物は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、緩衝フ  
ッ化水素酸、およびこれらの任意の混合物よりなる群から選択されたものである  
、洗浄液。

【請求項 23】 半導体基板から汚染物を取り除く方法であって、  
研磨された銅層を有した前記半導体基板を、スクラブ装置内に配置する工程と  
、  
前記半導体基板を酸性の洗浄液でスクラブする工程と、  
を備える、方法。

【請求項 24】 請求項 23に記載の方法であって、  
前記酸性の洗浄液は、

第 1 の量の脱イオン水と、  
第 2 の量の有機酸と、  
第 3 の量のフッ化化合物と、  
を含む、方法。

【請求項 2 5】 請求項 2 3 に記載の方法であって、  
前記酸性 pH 環境は、緩衝された酸性 pH 環境である、方法。

【請求項 2 6】 請求項 2 3 に記載の方法であって、  
前記酸性 pH 環境は、約 1 ～ 6 の pH 値を有する、方法。

【請求項 2 7】 請求項 2 3 に記載の方法であって、  
前記酸性 pH 環境は、約 2 ～ 4 の pH 値を有する、方法。

【請求項 2 8】 請求項 2 4 に記載の方法であって、  
前記第 2 の量の有機酸は、前記第 2 の量の有機酸の重量パーセントが約 1 0 0  
ppm ～ 2 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、方法。

【請求項 2 9】 請求項 2 4 に記載の方法であって、  
前記第 2 の量の有機酸は、前記第 2 の量の有機酸の重量パーセントが約 2 0 0  
ppm ～ 0. 2 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、方法  
。

【請求項 3 0】 請求項 2 4 に記載の方法であって、  
前記第 3 の量のフッ化化合物は、前記第 3 の量のフッ化化合物の重量パーセン  
トが約 0. 1 ～ 5 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、方  
法。

【請求項 3 1】 請求項 2 4 に記載の方法であって、  
前記第 3 の量のフッ化化合物は、前記第 3 の量のフッ化化合物の重量パーセン  
トが約 0. 2 ～ 1 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、方  
法。

【請求項 3 2】 請求項 2 4 に記載の方法であって、  
前記第 2 の量の有機酸は、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、および  
これらの任意の混合物よりなる群から選択されたものである、方法。

【請求項 3 3】 請求項 2 4 に記載の方法であって

前記第3の量のフッ化化合物は、フッ化水素酸（HF）、フッ化アンモニウム（NH<sub>4</sub>F）、緩衝フッ化水素酸（フッ化水素酸と混合したフッ化アンモニウム）、およびこれらの任意の混合物よりなる群から選択されたものである、方法。

【請求項34】 請求項23に記載の方法であって、

前記酸性の洗浄液は、

第1の量の脱イオン水と、

第2の量のアンモニウム塩と、

第3の量のフッ化化合物と、

を含む、方法。

【請求項35】 請求項23に記載の方法であって、

前記酸性の洗浄液は、

第1の量の脱イオン水と、

第2の量の陰イオン表面活性剤と、

第3の量のフッ化化合物と、

を含む、方法。

【請求項36】 半導体基板から汚染物を取り除く方法であって、

研磨された銅層を有した前記半導体基板を、スクラブ装置内に配置する工程と

前記半導体基板を酸性の洗浄液でスクラブする工程と、

を備え、

前記酸性の洗浄液は、

第1の量の脱イオン水と、

第2の量の有機酸と、

第3の量のフッ化化合物と、

を含む、方法。

【請求項37】 請求項36に記載の方法であって、

前記酸性pH環境は、緩衝された酸性pH環境である、方法。

【請求項38】 請求項36に記載の方法であって、

前記酸性pH環境は、約1～6のpH値を有する、方法。

【請求項 3 9】 請求項 3 6 に記載の方法であって、  
前記酸性 p H 環境は、約 2 ～ 4 の p H 値を有する、方法。

【請求項 4 0】 請求項 3 6 に記載の方法であって、  
前記第 2 の量の有機酸は、前記第 2 の量の有機酸の重量パーセントが約 1 0 0  
p p m ～ 2 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、方法。

【請求項 4 1】 請求項 3 6 に記載の方法であって、  
前記第 2 の量の有機酸は、前記第 2 の量の有機酸の重量パーセントが約 2 0 0  
p p m ～ 0 . 2 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、方法  
。

【請求項 4 2】 請求項 3 6 に記載の方法であって、  
前記第 3 の量のフッ化化合物は、前記第 3 の量のフッ化化合物の重量パーセン  
トが約 0 . 1 ～ 5 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、方  
法。

【請求項 4 3】 請求項 3 6 に記載の方法であって、  
前記第 3 の量のフッ化化合物は、前記第 3 の量のフッ化化合物の重量パーセン  
トが約 0 . 2 ～ 1 % になるように、前記第 1 の量の脱イオン水に溶解される、方  
法。

【請求項 4 4】 請求項 3 6 に記載の方法であって、  
前記第 2 の量の有機酸は、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、および  
これらの任意の混合物よりなる群から選択されたものである、方法。

【請求項 4 5】 請求項 3 6 に記載の方法であって  
前記第 3 の量のフッ化化合物は、フッ化水素酸 ( H F ) 、フッ化アンモニウム  
( N H 4 F ) 、緩衝フッ化水素酸 ( フッ化水素酸と混合したフッ化アンモニウム  
 ) 、およびこれらの任意の混合物よりなる群から選択されたものである、方法。

【請求項 4 6】 半導体基板を処理するためのスクラバであって、  
研磨された銅層を有した半導体基板を受け取るためのインプットと、  
前記インプットにカップリングされたブラシアセンブリと、  
脱イオン水と、有機酸と、フッ化化合物とを含む洗浄液を供給するための、洗  
浄液供給システムと、

を備え、

前記洗浄液供給システムは、酸性 pH 環境下で予め混合された前記洗浄液を、研磨された銅層を有した前記半導体基板に供給する、スクラバ。

【請求項 47】 半導体基板を処理するためのスクラバであって、  
研磨された銅層を有した半導体基板を受け取るためのインプットと、  
前記インプットにカップリングされたブラシアセンブリと、  
脱イオン水と、アンモニウム塩と、フッ化化合物とを含む洗浄液を供給するための、洗浄液供給システムと、  
を備え、

前記洗浄液供給システムは、酸性 pH 環境下で予め混合された前記洗浄液を、研磨された銅層を有した前記半導体基板に供給する、スクラバ。

【請求項 48】 半導体基板を処理するためのスクラバであって、  
研磨された銅層を有した半導体基板を受け取るためのインプットと、  
前記インプットにカップリングされたブラシアセンブリと、  
脱イオン水と、陰イオン表面活性剤と、フッ化化合物とを含む洗浄液を供給するための、洗浄液供給システムと、  
を備え、

前記洗浄液供給システムは、酸性 pH 環境下で予め混合された前記洗浄液を、研磨された銅層を有した前記半導体基板に供給する、スクラバ。



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、基板を処理および洗浄するための方法に関し、特に、銅フィルムの研磨後に半導体基板を洗浄するための方法および装置に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

高性能半導体デバイスの製造では、アルミニウム（Al）に替わるメタライゼーション用の材料として、銅（Cu）が使用されはじめている。Cuが望ましいのは、Alに比べて抵抗率が低く、エレクトロマイグレーションのライフタイムが相当に改善されているためである。

## 【0003】

Cuをメタライゼーションする方法の1つに、デュアルダマシンのアプローチ法がある。まず、図1aに示されるように、誘電体層110を基板100上に堆積させる。誘電体層120は、例えば二酸化ケイ素のような材料で構成される。ついで、図1bに示されるように、誘電体層110内にバイアおよび／またはトレンチ120を形成する。バイア／トレンチ120は、例えばドライエッチングのような技術を使用して形成される。次に、図1cに示されるように、例えばタンタル（Ta）、チタン（Ti）、または窒化チタン（TiN）よりなる障壁材料の薄膜（障壁層）130を堆積させる。障壁層130が堆積すると、図1dに示されるように、バイアス／トレンチ120が銅（Cu）層140で満たされる。Cu層140は、例えば化学蒸着法（CVD）、物理蒸着法（PVD）、または電気めっき法などの周知の堆積技術により、堆積させることができる。ここで、図1eに示されるように銅による相互配線を隔離するためには、余分な銅層140および障壁層130を取り除く必要がある。

## 【0004】

余分な銅層140および障壁層130を取り除く方法の1つに、例えば化学機械研磨（CMP）などの技術を使用して、基板の表面を研磨する方法がある。CMP工程において、半導体基板は、アルミニウム粒子などの研磨材と、過酸化水

素などの酸化剤と、を含有したスラリーを使用して研磨される。このとき、パーティクルおよび／または金属汚染を含む汚染物が、銅層 150 上と、誘電体層 160 上と、誘電体のサブサーフェス 165 内とに導入される。

#### 【0005】

CMP工程がどのように実施されるかにかかわらず、半導体基板の表面からは、汚染物を取り除く必要がある。さもないと、これらの汚染物がデバイスの性能特性に影響し、デバイスが通常より早く故障する恐れが生じる。銅を化学機械研磨した後に行う半導体基板の洗浄は、銅層および誘電体層からこれらの汚染物を取り除くために、必要である。

#### 【0006】

銅層を研磨した後に半導体基板を洗浄する方法の1つに、ブラシスクラビングがある。片面のみであれ両面同時処理であれ、ブラシスクラビングは、CMPの適用時に酸化物やタングステンを洗浄するさいの業界標準である。しかしながら、銅層のCMP後の洗浄にブラシスクラビングを適用するにあたって、いくつかの問題点が生じる。

#### 【0007】

第1の問題点は、ブラシローディング (brush loading) である。CMP工程の実施中、銅層の表面が酸化され、酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$  又は  $\text{CuO}$ ) などの酸化物や、水酸化銅 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) が形成される。pHが塩基性または中性の洗浄環境では、酸化銅や水酸化銅は溶解せずにブラシに移着して、ブラシをローディングする。汚染された (すなわちローディングされた) ブラシは、洗浄の工程で、続いて処理される基板上に、酸化銅や水酸化銅の汚染物を移着させる恐れがある。

#### 【0008】

タングステンやその他の酸化物に適用する場合は、希釈水酸化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) を加えることにより、ブラシローディングを低減することができる。  $\text{NH}_4\text{OH}$  の存在下では、酸化銅の一部は錯体  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  を形成して溶解する。しかしながら、pHが大きい環境のため、希釈水酸化アンモニウムでは、酸化銅によるブラシのローディングを防止するのに不十分である。また、希釈水

酸化アルミニウムでスクラブすると、銅層もエッチングされるため、表面が激しく粗面化される恐れが生じる。

#### 【0009】

銅のCMP工程にアルミニウム粒子を使用した場合にも、ブラシローディングが発生する。中性酸または無機酸（例えばHCl）で洗浄する環境では、アルミニウム粒子と二酸化シリコンとの間に静電力が働くため、アルミニウム粒子を誘電材料の表面から取り除くのが困難になる。この静電力が原因でアルミニウム粒子がブラシに付着し、上述したと同様な効果の、新たなブラシローディングの問題が生じる。

#### 【0010】

CMP工程で生じる第2の問題点は、研磨の工程中、誘電体層の表面およびサブサーフェスが、スラリからの汚染物に加えて、銅層および障壁層からの金属にも汚染されることである。汚染物のなかでも特に金属汚染物は、CMP工程中に、誘電体層をその表面からほぼ100オングストロームの深さまで貫通する。繰り返すが、これらの汚染物は、デバイスの性能特性に影響し、デバイスを通常より早く故障させる恐れがある。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記のことから、銅層および誘電体層の質に影響することなく、上述したブラシローディングの問題点を緩和することができるような、銅のCMPを経た基板を洗浄するための環境および方法が、望まれている。

#### 【0012】

さらにまた、銅層および誘電体層から表面およびサブサーフェスの汚染物を取り除くことができるような、銅のCMPを経た基板を洗浄するための環境および方法が、望まれている。

#### 【0013】

##### 【発明の概要】

銅層の化学機械研磨を経た半導体基板を洗浄するための洗浄液と、洗浄方法と、洗浄装置とが、開示されている。本発明は、脱イオン水と、有機化合物と、フ

ッ化化合物とを、酸性pH環境下で混合して得られる、銅の研磨後に半導体基板の表面を洗浄するための洗浄液に関する。

#### 【0014】

本発明の特徴および効果は、以下の詳細な説明と種々の図面により明らかになる。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

ここでは、銅フィルムを研磨した後に半導体基板を洗浄するための方法および装置を開示する。以下では、本発明の詳細な理解のため、材料、プロセス、パラメータ、ディメンション等の多くの項目を特定する。しかしながら、当業者ならば誰もが明らかなように、これらの特定された項目は、本発明の内容を限定するものではない。また、本発明の内容を不必要に不明瞭化するのを避けるため、周知の材料または方法の詳細な説明は省略した。

#### 【0016】

以下では、銅による相互配線の形成、およびその銅による相互配線の化学機械研磨（CMP）／プラナリゼーションの後に、半導体基板を洗浄するための、洗浄液、洗浄方法、および洗浄装置について説明する。半導体デバイスの製造において、銅による相互配線を形成する工程は周知であるため、ここでは詳述しない。

#### 【0017】

この明細書および請求項の範囲では、半導体基板という用語を一貫して使用するが、半導体基板とは、デバイス層がすでに形成されているかまたはこれから形成されるシリコン基板の、全部またはその一部（例えばガリウムヒ素）を意味する。また、基板とは、上に半導体材料が載っており、完全もしくは部分的に処理されているか、または未処理の基板を含んだ概念であり、そのみに限定されない。

#### 【0018】

また、本発明は、半導体基板またはウェーハのスクラビングと関連させて説明を行うが、類似した形状すなわち一般的に見て平らな基板ならどのようなもので

も、本発明による方法および装置により処理することが可能である。さらにまた、半導体基板またはウェハは、ドーピングの有無によらずペアすなわち純粋な半導体基板と、エピタキシャル層を有した半導体基板と、工程のどこかの段階で1層またはそれ以上のデバイス層が組み込まれた半導体基板と、1層またはそれ以上の半導体層が組み込まれたその他の基板（絶縁膜上半導体（SIO）デバイス）を有した基板、フラットパネルディスプレイやマルチチップモジュールなどのようなその他の装置やデバイスを加工するための基板など）と、を含む。

#### 【0019】

従来の技術で説明したように、半導体基板上に形成された銅による相互配線を、CMP技術を使用して平坦化した後には、半導体基板を洗浄し、基板の表面上およびサブサーフェス内の汚染物を、全て取り除く必要がある。半導体基板から汚染物を取り除く技術の1つに、半導体基板（基板）をスクラブする方法がある。

#### 【0020】

本発明は、例示的且つ非限定的に、スクラビングプロセス、特にウェハの両面を同時にスクラブするスクラビングプロセスと関連させて、説明を行う。スクラバは、いくらかのステーションを備えていてもよい。各ステーションは、基板の洗浄工程のうちの1つまたは2つ以上の工程を表す。汚染された基板はスクラビングシステム的一端にロードされ、洗浄・乾燥を経た基板は同システムのもう一端からアンロードされる。この種のスクラビングシステムの例として、アメリカ・カリフォルニアのミルピタスにあるOnTrak Systems, Inc. 製造の、DSS-200 Scrubber（商標）およびSynergy Scrubber（商標）が挙げられる。

#### 【0021】

図2は、Synergy（商標）の構造（洗浄システム）を示す断面図である。汚染された基板は一般に、化学機械プラナリゼーション（CMP）の後にウェットベンチから、または結果として汚染が生じたその他の工程から、洗浄システムに送られる。洗浄工程のスタート時には、汚染された基板がウェハカセット280（カセット）にロードされ、ついでカセット280がウェットセンドインデクサステーション210に配置される。カセット280がウェットセンドインデクサス

ーション２１０に配置されると、基板は自動的にカセット２８０から取り外され、一枚ずつ外部ブラシステーション２２０に配置される。

【００２２】

外部ブラシステーション２２０において、基板は第１回目のスクラビングを施される。第１回目のスクラビングにおいて、洗浄液は複数の異なる方法で基板上に施される。例えばある実施形態では、洗浄液は基板上に吹き付けられる。別の実施形態では、洗浄液はブラシ２２１を通じて基板上に施される。さらに別の実施形態では、洗浄液を基板上に滴下させる。

【００２３】

スクラブされた基板は、ついで、自動的に外部ブラシステーション２２０から取り外され、内部ブラシステーション２３０に配置される。内部ブラシステーション２３０において、基板は第２回目のスクラビングを施される。内部ブラシステーション２３０において、洗浄液は、外部ブラシステーション２２０における場合と同様な方法で、基板上に施される。

【００２４】

第２回目のスクラビングの後、基板は自動的に内部ブラシステーション２３０から取り外され、リンス・スピン・乾燥ステーション２４０に配置される。リンス・スピン・乾燥ステーション２４０では、基板をリンスし、スピンさせ、そして乾燥させる。この時点において、ウェハの洗浄が完了する。

【００２５】

リンス、スピン、および乾燥の工程が完了すると、基板は、リンス・スピン・乾燥ステーション２４０からアウトプットステーション２５０に移され、カセット２８１に配置される。この移動は通常、ロボットアームによってなされる。ロボットアームは、端部によってリンス・スピン・乾燥ステーション２４０から基板を持ち上げて移動させ、カセット２８１に配置する。するとカセット２８１は、保存に移されるか、または別の洗浄システムもしくは加工システムに移される。

【００２６】

当業者には明らかなように、上述した洗浄システムの工程は、洗浄される基板

または基板層の種類によって、異なる順序および／または各種の洗浄液でおこなわれ得るものである。例えば、2つのブラシステーションの一つにおいて、水、クエン酸、水酸化アンモニウム、クエン酸アンモニウム、およびフッ化水素酸溶液（またはこれら溶液の混合物）などのような、異なる洗浄液を使用してもよい。また、他のシステムでは、1つのブラシステーションまたは2つより多くのブラシステーションを備えるようにしてもよい。さらにまた、その他のシステムでは、上記ステーション／工程のうち1つまたは2つ以上を省くようにしてもよく、また、CMPステーションなど追加の処理ステーションを備えるようにしてもよい。

#### 【0027】

以下では、基板の両面を同時にスクラブする洗浄システムを取り上げて、本発明の使用に関して説明するが、本発明は、その他の洗浄システムおよび処理において使用してもよい。例えば、基板の片面のみをスクラブするような洗浄システム、または基板を薬剤散布により洗浄するような洗浄システムなどに、使用してもよい。

#### 【0028】

図3は、本発明による洗浄プロセスの一実施形態を示す図である。工程310では、化学機械研磨を使用して銅層を平坦化する。銅層の平坦化には、その他のプラナリゼーション技術を使用することも可能であり、そのようなプラナリゼーションの実施後でもなお、基板の表面および／またはサブサーフェスから汚染物を取り除く目的で、本発明を使用して半導体基板を洗浄することが望まれる。

#### 【0029】

工程320では、研磨後の半導体基板をスクラバに配置する。すると、半導体基板は工程330でスクラブされ、研磨の工程で生じた汚染物を取り除かれる。スクラビングの途中で、汚染物の除去を促進するおよび／または実現する目的で、基板に洗浄液が施される（工程340）。洗浄液は、図2のスクラバにおける外部ブラシステーション220と内部ブラシステーション230のどちらか一方において、または必要であればその両方において、使用してもよい。

#### 【0030】

本発明のある実施形態では、銅層の研磨後に半導体基板の表面を洗浄するために、脱イオン水と、有機化合物と、フッ化化合物とを含み、これらが酸性pH環境下で混合された、洗浄液を使用する。酸性pH環境を使用することにより、銅酸化物の溶解を促進し、従来の技術で論じたブラシローディングの問題を、いくらか緩和することができる。ただし、酸性pH環境は、pH値が約1～6の範囲内に維持することが望ましい。本発明のある実施形態では、酸性pH環境は、pH値が約2～4の範囲内にある。

#### 【0031】

有機化合物を使用することにより、汚染パーティクルと、ブラシおよび基板の表面との間に働く静電力を変化させ、両者間の反発を促進することができる。このため、汚染パーティクルはブラシおよび基板に反発し、基板およびブラシは汚染パーティクルに反発して、汚染パーティクルの除去に有利な状態が提供される。有機化合物としては、有機酸、有機酸のアンモニウム塩、または陰イオン表面活性剤を使用することができる。使用可能な有機酸の例としては、クエン酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸、またはこれら有機酸の任意の化合物が挙げられる。

#### 【0032】

有機化合物は、その重量パーセントが約100ppm～2%の範囲になるように、脱イオン水(DIW)に溶解させることが望ましい。本発明のある実施形態では、有機化合物を、その重量パーセントが約200ppm～0.2%になるように、DIWに溶解させる。

#### 【0033】

フッ化化合物を使用することにより、誘電体層の表面およびサブサーフェスからの、汚染物の除去が促進される。本発明では、フッ化水素酸(HF)またはフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)などのフッ化化合物を、洗浄液に使用する。HFまたは緩衝HF(HFと混合したフッ化アンモニウム)は、二酸化シリコンをエッチングする作用を有する。このため、スクラビング工程では二酸化シリコンもエッチングされる。例えばブラシスクラビング工程では、概して10～100オングストロームの酸化物層が取り除かれ、基板上にはクリーンで汚れていない誘



電体の表面が残される。

【 0 0 3 4 】

フッ化化合物は、その重量パーセントが約 0. 1 ～ 5 % の範囲内になるように、脱イオン水 ( D I W ) に溶解させることが望ましい。本発明のある実施形態では、フッ化化合物を、その重量パーセントが約 0. 2 ～ 1 % になるように、D I W に溶解させる。

【 0 0 3 5 】

本発明による洗浄液は、H F または N H <sub>4</sub> F などのフッ化化合物と、有機酸、有機酸のアンモニウム塩、または陰イオン表面活性剤と、を含む D I W 中の薬剤を、酸性 p H 環境で混合させたものである。ただし、この溶液にさらに塩酸 ( H C l ) を加えて p H を調整し、銅酸化物の溶解を促進するようにしてもよい。また、本発明による薬剤は、同一の洗浄液に予め混合することにより、銅の C M P 工程に続くブラシスクラビング工程に関連して生じる幾つかの問題点を、同時に解決することができる。このような簡単なアプローチにより、基板から基板、および同一基板内におけるクロス汚染をかなり減少させ、ひいては防止することができる。

【 0 0 3 6 】

洗浄液の様々な調製方法の一例として、重量パーセントが 0. 5 % の H F と、0. 1 % のクエン酸と、0. 4 % の N H <sub>4</sub> O H とを、D I W のなかで混合させる方法が挙げられる。この例では、溶液の p H 値は約 3 である。しかしながら、本発明の範囲は、洗浄液の様々な調製方法をカバーする。また、溶液中の各成分は、同様な特性を有した異なる薬剤で置き換えることが可能である。以上、銅薄膜の研磨後に半導体基板を洗浄するための方法および装置を説明した。

【 0 0 3 7 】

上記の実施形態では、装置、パラメータ、方法、および材料を特定しているが、当業者ならば誰でも、本発明で開示した実施形態に、様々な改良を加えることが可能である。したがって、これらの実施形態は単に説明のためのものであって、本発明を制限するためのものではなく、本発明は上記の実施形態に限られない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1 a】

上に誘電体層が堆積した半導体基板を示す図である。

## 【図 1 b】

図 1 a の半導体基板にバイア／トレンチが形成された様子を示す図である。

## 【図 1 c】

図 1 b の半導体基板に薄い障壁層が形成された様子を示す図である。

## 【図 1 d】

図 1 d は、図 1 c の半導体基板に銅材料よりなる層が堆積された様子を示す図である。

## 【図 1 e】

図 1 d の半導体基板の、余分な銅層及び障壁層を化学機械研磨した後の様子を示す図である。

## 【図 2】

スクラビングシステムの一実施形態を示す図である。

## 【図 3】

本発明による洗浄工程の一実施形態を示す流れ図である。

## 【符号の説明】

100	基板
110	誘電体層
120	バイア／トレンチ
130	障壁層
140	銅層
150	銅層
160	誘電体層
165	誘電体のサブサーフェース
210	ウェットセンドインデクサステーション
220	外部ブラシステーション
221	ブラシ

- 230 内部ブラシステーション
- 231 ブラシ
- 240 リンス・スピン・乾燥ステーション
- 250 アウトプットステーション
- 280 カセット
- 281 カセット

【図1a】

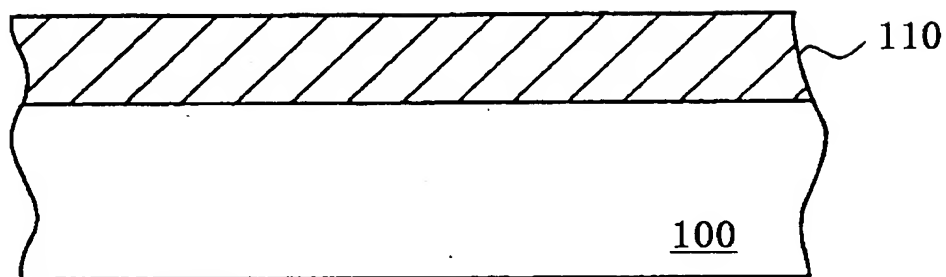


FIG.1a

【図1b】

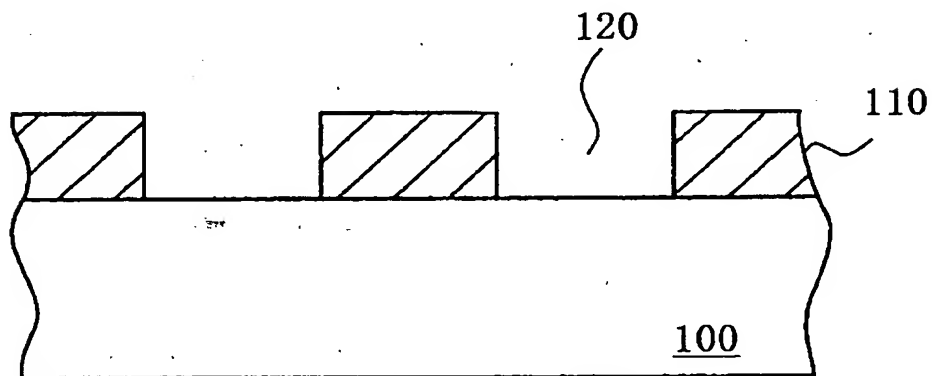


FIG.1b

【図 1 c】

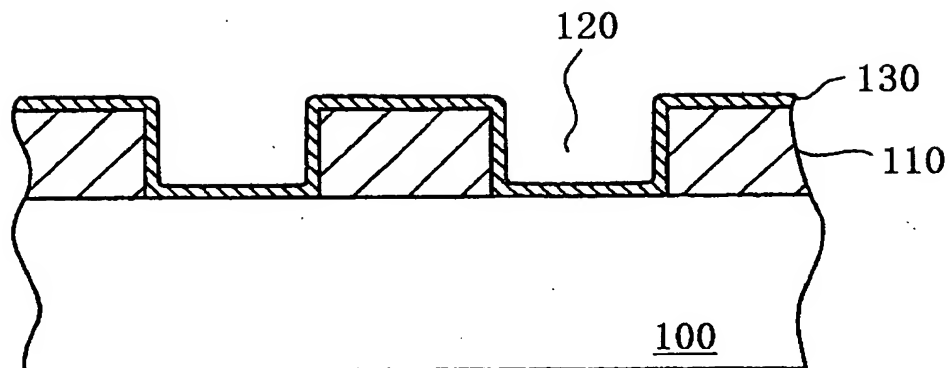


FIG.1c

【図 1 d】

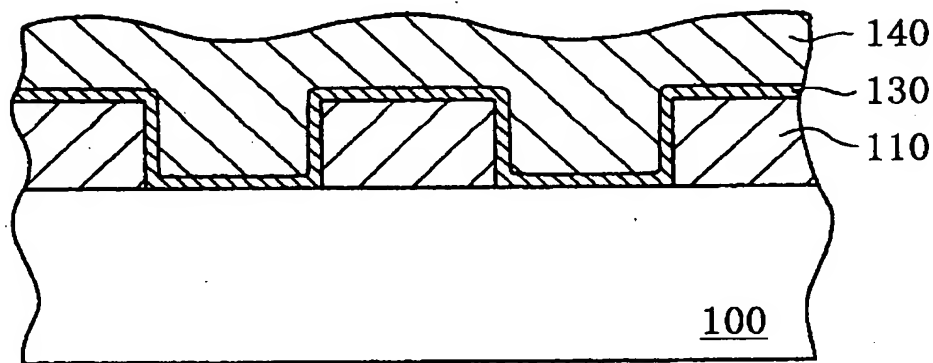


FIG.1d

【図 1 e】

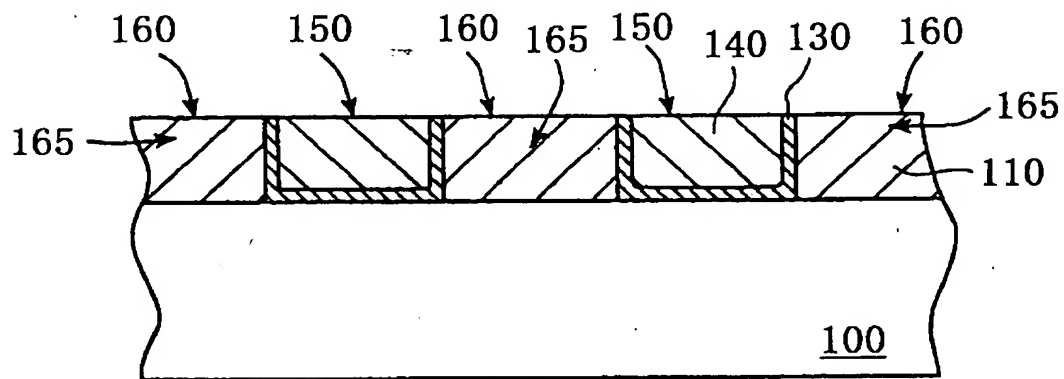


FIG.1e

【図 2】

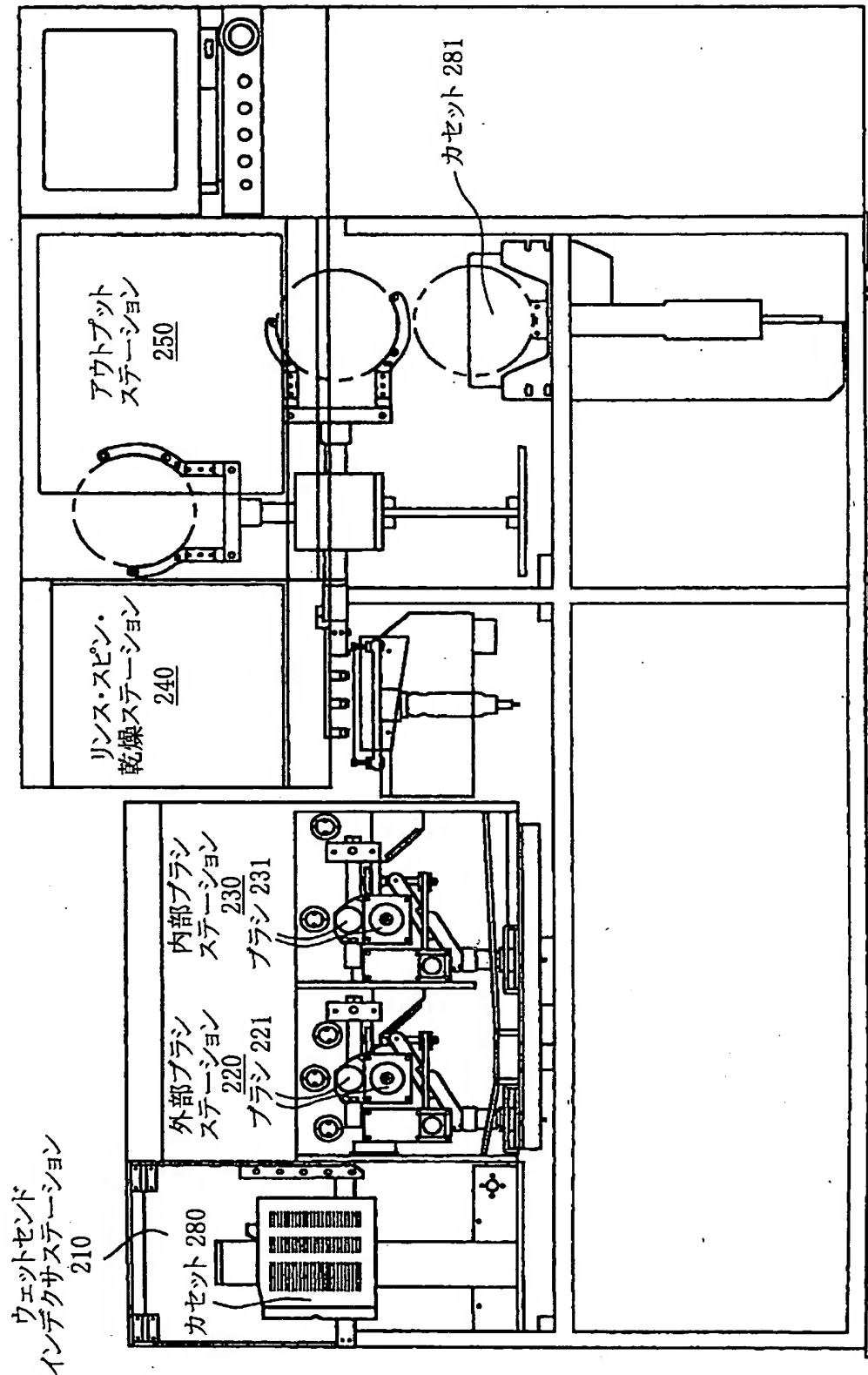


FIG.2

【図3】

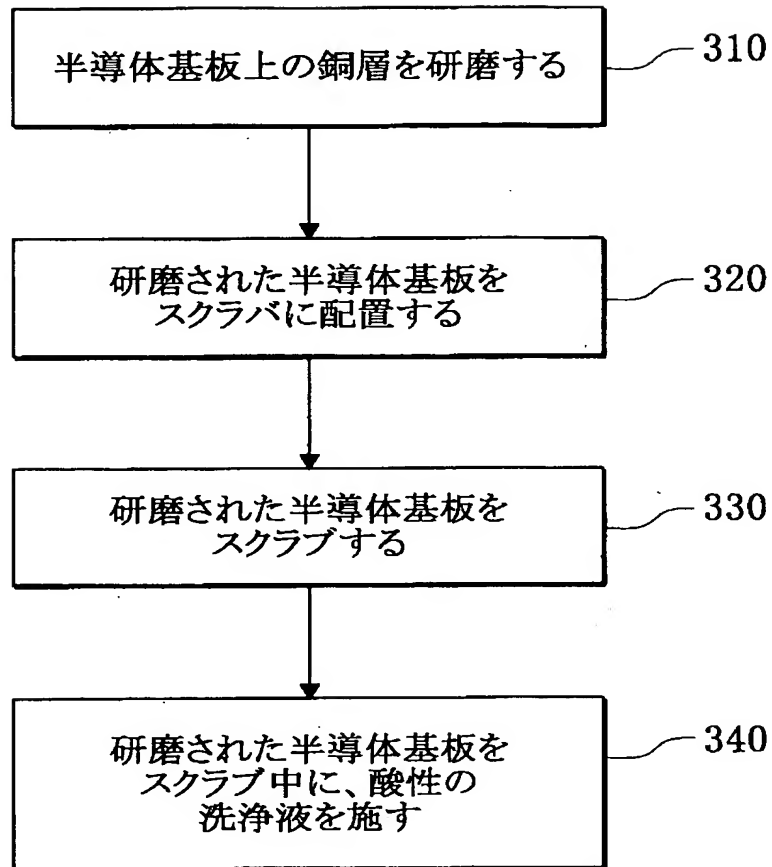


FIG.3

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No. PCT/US 98/21073	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01L21/321 H01L21/306 H01L21/00 C11D1/00	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L C11D	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
	Relevant to claim No.
X A	<p>WO 96 26538 A (ADVANCED MICRO DEVICES INC) 29 August 1996</p> <p>see page 2, line 9 - line 24</p> <p>see page 5, line 19 - page 12, line 2; tables 3,4</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>
	<p>1-3,5, 7-12,15, 16 23-26, 28, 30-34, 36-38, 40,42-45</p>
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 February 1999	12/02/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 apo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Mücke, K

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 98/21073

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 27314 A (IMEC INTER UNI MICRO ELECTR ; VERHAVERBEKE STEVEN (BE); GEUSENS WAL) 24 November 1994	1,2,5-10
A	see page 3, line 23 - page 4, line 7	23,24, 26, 28-33, 36,38, 40-45
	see page 9, line 4 - line 11; table 2	
X	WO 96 21942 A (DAIKIN IND LTD ; ITANO MITSUSHI (JP); KEZUKA TAKEHIKO (JP); SUYAMA) 18 July 1996	4,13,14, 19-22
A	- & EP 0 805 484 A (DAIKIN IND LTD) 5 November 1997 see page 3, line 36 - page 5, line 18	27,35,39
X	WO 97 18582 A (SUYAMA MAKOTO ; DAIKIN IND LTD (JP); ITANO MITSUSHI (JP); KAMIYA FU) 22 May 1997 - & EP 0 871 209 A (DAIKIN IND LTD) 14 October 1998 see page 2, line 11 - page 3, line 56 see page 5, line 47 - line 56; table 4	17-19, 21,22
X	WO 97 13590 A (GARDNER DOUGLAS G ; DELARIOS JOHN M (US); RAVKIN MIKHAIL (US); ONTR) 17 April 1997 see page 1, paragraph 1 - page 6, paragraph 2 see page 11, paragraph 3	46-48
A	FR 2 722 511 A (ONTRAK SYSTEMS INC) 19 January 1996 see page 7, line 1 - line 11 see page 9, line 4 - page 10, line 6 see page 15, line 6 - page 16, line 31	23-35
A	DE 39 39 661 A (WACKER CHEMITRONIC) 13 June 1991 see column 2, line 55 - column 3, line 2	23-35
P,X	EP 0 812 011 A (WAKO PURE CHEM IND LTD) 10 December 1997	1,3, 5-10,23, 24,26, 28-34, 36,38, 40-45
	see the whole document	
P,X	EP 0 859 404 A (MITSUBISHI MATERIAL SILICON ; MITSUBISHI MATERIALS CORP (JP)) 19 August 1998 see the whole document	1,3-10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

 Interna if Application No  
 PCT/US 98/21073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9626538 A	29-08-1996	US 5662769 A EP 0811244 A	02-09-1997 10-12-1997
WO 9427314 A	24-11-1994	NONE	
WO 9621942 A	18-07-1996	JP 8195369 A CN 1168194 A EP 0805484 A	30-07-1996 17-12-1997 05-11-1997
WO 9718582 A	22-05-1997	EP 0871209 A	14-10-1998
WO 9713590 A	17-04-1997	AU 7264596 A US 5858109 A US 5806126 A	30-04-1997 12-01-1999 15-09-1998
FR 2722511 A	19-01-1996	DE 19525521 A JP 8187475 A	21-03-1996 23-07-1996
DE 3939661 A	13-06-1991	NONE	
EP 0812011 A	10-12-1997	JP 10072594 A	17-03-1998
EP 0859404 A	19-08-1998	JP 10209100 A JP 10209099 A JP 10261607 A	07-08-1998 07-08-1998 29-09-1998

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 L 21/308 21/3205		H 0 1 L 21/308 21/88	G K
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW		
(72) 発明者	ザオ・ユエクシング アメリカ合衆国 カリフォルニア州95051 サンタ・クララ, ハルフォード・アベニュー, 1901, アpartment #9		
(72) 発明者	ハイクス・ダイアン・ジェイ アメリカ合衆国 カリフォルニア州95136 サン・ホセ, ルウィストン・ドライブ, 887		
(72) 発明者	クラッセル・ウィルバー・シー アメリカ合衆国 カリフォルニア州94303 パロ・アルト, ルイス・ロード, 2742		
Fターム (参考)	4H003 AB01 BA12 DA15 DB01 EA05 EA07 EB07 EB08 ED02 FA28 5F033 HH11 HH18 HH21 HH33 JJ11 JJ18 JJ21 JJ33 MM01 MM12 MM13 NN06 NN07 PP06 PP14 PP27 QQ09 QQ11 QQ37 QQ48 QQ91 RR04 WW00 WW04 5F043 AA26 BB27 BB28 DD12 DD16 DD30 FF07		